



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10110163 A**(43) Date of publication of application: **28 . 04 . 98**

(51) Int. Cl.

**C09K 11/06
H05B 33/14**(21) Application number: **08267021**(22) Date of filing: **08 . 10 . 96**(71) Applicant: **IDEMITSU KOSAN CO LTD**(72) Inventor:
**SAKAI TOSHIO
AZUMA HISAHIRO
NAKAMURA HIROAKI
KAWAMURA HISAYUKI
HOSOKAWA CHISHIO**(54) **ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a practical blue light-emitting organic electroluminescent element (organic EL element) long in life, high in luminous efficiency and excellent in thermal stability.

SOLUTION: An organic compound layer having at least one organic blue light-emitting layer is nipped with a pair of electrodes, and the organic blue light-emitting

layer comprises a fluorescent substance and an organic host substance having a fluorescent quantum efficiency of ≥ 0.3 in a solid state. On the maintenance of the monomeric blue light emission of the element, the glass transition temperatures of the all organic component layers are $\geq 75^{\circ}\text{C}$, and the glass transition temperatures of the organic compound layers brought into contact with the organic blue light-emitting layers are $\geq 105^{\circ}\text{C}$.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-110163

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月28日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

Z

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平8-267021

(22) 出願日 平成8年(1996)10月8日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 酒井 俊男

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 東 久洋

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 中村 浩昭

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 川村 久幸

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 細川 地潮

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】—長寿命で、発光効率が高く、かつ熱安定性に優れる実用的な青色発光の有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子)を提供すること。

【解決手段】 少なくとも有機青色発光層を有する有機化合物層が一对の電極の間に挟持され、該有機青色発光層が、固体状態での蛍光の量子効率が0.3以上である有機ホスト物質と蛍光性物質とからなり、かつ素子がモノマー性の青色発光を維持しうる上、すべての有機化合物層のガラス転移温度が75℃以上で、かつ有機青色発光層に接する有機化合物層のガラス転移温度が105℃以上である有機EL素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも有機青色発光層を有する有機化合物層を一对の電極で挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、(1)上記有機青色発光層が、固体状態での蛍光の量子効率が0.3以上である有機ホスト物質と蛍光性物質とからなり、かつ素子がモノマー性の青色発光を維持しうること、及び(2)すべての有機化合物層のガラス転移温度が75℃以上で、かつ有機青色発光層に接する有機化合物層のガラス転移温度が105℃以上であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、さらに詳しくは、長寿命で、かつ高い発光効率を有する上、熱安定性に優れた青色発光の有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電界発光を利用したエレクトロルミネッセンス素子(以下、エレクトロルミネッセンスを「EL」と略記する。)は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。このEL素子には、発光材料に無機化合物を用いてなる無機EL素子と有機化合物を用いてなる有機EL素子とがあり、このうち、特に有機EL素子は、印加電圧を大幅に低くしうる上、小型化が容易であって、消費電力が小さく、面発光が可能であり、かつ三原色発光も容易であることから、次世代の発光素子として研究開発がなされている。この有機EL素子の構成については、陽極/有機発光層/陰極の構成を基本とし、これに正孔注入輸送層や電子注入層を適宜設けたもの、例えば陽極/正孔輸送層/有機発光層/陰極や、陽極/正孔輸送層/有機発光層/電子注入層/陰極などの構成のものが知らされている。

【0003】有機EL素子の中で、特に青色発光する材料としては、例えばフェノラート置換8-ヒドロキシキノリンの金属錯体が開示されている(特開平5-198378号公報)。しかしながら、このものは、発光効率が0.2ルーメン/Wと低いという問題を有する。これはホスト物質の蛍光の量子効率が0.7程度と低いことに起因する。また、ホスト物質に蛍光性物質をドーピングすることにより、寿命はのびているが、効率の改善はみられない。高効率の青色発光が得られる有機EL素子用の発光材料(ホスト材料)としては、ジスチリルアリーレン化合物が開示されており(特開平2-247278号公報)、また、有機ホスト物質に蛍光性物質をドーピングすることにより、効率が向上し、長寿命化が可能であることも開示されている(国際公開94/06157号公

報)。ところで、この種の青色発光可能な化合物は、通常 π 電子の広がりが小さく、かつ分子量も低いため、ガラス転移温度(T_g)が低いものが多く、したがって、素子の熱安定性に問題があった。屋外や、車載用機器へ有機EL素子を使用する場合には、一般に75℃高温保存安定性が要求される。しかしながら、従来の有機EL素子を75℃程度の高温下に保存すると発光色が変化し、発光効率が低下するという問題が生じていた。このため、有機EL素子の用途が制限されるのを免れなかった。

【0004】一方、このような観点から、熱安定性を高めることを目的とした研究開発もなされている。例えば、発光材料のガラス転移温度を上げることを目的とし、ダイマーやオリゴマー構造にした例もある。具体的には、特開平8-12600号公報に、ガラス転移温度が181℃の化合物(フェニルアントラセン誘導体)が開示されており、そしてここでは、正孔輸送層と発光層の混合化により、効率の向上及び長寿命化が図られている。しかしながら、発光効率は0.6ルーメン/Wであり、1ルーメン/Wを下回っており、性能は充分とはいえない。このように、実用化にとって不可欠な長寿命、高効率及び優れた熱安定性のすべての条件を満たす青色発光の有機EL素子は、これまで見出されていないのが実状であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、長寿命で、かつ高い発光効率を有する上、熱安定性に優れた実用的な青色発光の有機EL素子を提供することを目的とするものである。

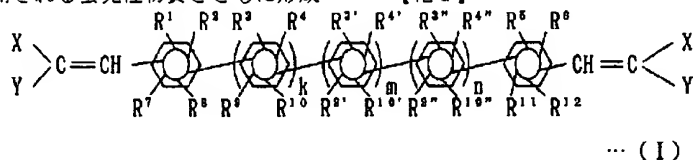
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有する有機EL素子を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、有機青色発光層として、特定の蛍光の量子効率を有する有機ホスト物質と蛍光性物質とからなるものを用い、かつ素子がモノマー性の青色発光を維持しうる上、素子を構成する有機化合物層が特定のガラス転移温度を有する有機EL素子が、その目的に適合しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、少なくとも有機青色発光層を有する有機化合物層を一对の電極で挟持してなる有機EL素子において、(1)上記有機青色発光層が、固体状態での蛍光の量子効率が0.3以上である有機ホスト物質と蛍光性物質とからなり、かつ素子がモノマー性の青色発光を維持しうること、及び(2)すべての有機化合物層のガラス転移温度が75℃以上で、かつ有機青色発光層に接する有機化合物層のガラス転移温度が105℃以上であることを特徴とする有機EL素子を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子において

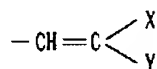
は、有機青色発光層として、有機ホスト物質と蛍光性物質とからなるものが用いられる。この有機青色発光層の構成成分の一つである有機ホスト物質としては、正孔と電子の注入が可能であって、正孔と電子が輸送され、再結合して蛍光を発する機能を有し、蛍光の量子効率が0.3以上であり、かつ併用される蛍光性物質とともに形成



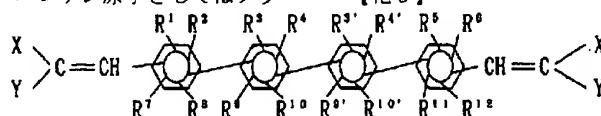
【0009】で表されるジスチルアリーレン誘導体の中から選ぶことができる。ここで、一般式(I)において、k, m及びnはそれぞれ0又は1であり、且つ、(k+m+n) ≥ 1である。式中、R¹~R¹²はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数6~18のアリールオキシ基、炭素数6~20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、ハロゲン原子又は

【0010】

【化2】



【0011】を示す。ここで、炭素数1~6のアルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、i-ペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基などが挙げられる。炭素数1~6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブチルオキシ基、i-ブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、i-ペンチルオキシ基、t-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基などが挙げられる。炭素数6~18のアリールオキシ基としてはフェノキシ基、ナフチルオキシ基などが挙げられ、炭素数6~20のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。また、アミノ基は、-NH₂を示し、アルキルアミノ基は、-NHR、-NR₂ (Rは炭素数1~6のアルキル基)を示し、アリールアミノ基は、-NHAr、-NAr₂ (Arは炭素数6~20のアリール基)を示す。また、ハロゲン原子としてはフッ



【0017】(ここで、R^{3'}, R^{4'}, R^{9'}, R^{10'}は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~6のアルキル基、

する有機青色発光層のガラス転移温度を75℃以上にしうるものであればよく、特に制限されず、様々な化合物を用いることができる。このような有機ホスト物質としては、例えば一般式(I)

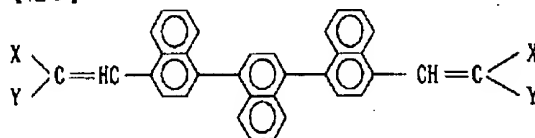
【0008】

【化1】

素、塩素、臭素、ヨウ素原子などが挙げられる。さらに、一般式(I)において、k=1, m=n=0の場合には、R¹とR², R³とR⁴, R⁵とR⁶, R⁷とR⁸, R⁹とR¹⁰, R¹¹とR¹²のうち、少なくとも1つは、互いに結合して、飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成する。その場合ヘテロ原子(N, O, S)を介して環形成してもよい。これの具体的な例としては、R¹とR², R⁹とR¹⁰, R⁵とR⁶がそれぞれ不飽和6員環を形成する場合は、

【0012】

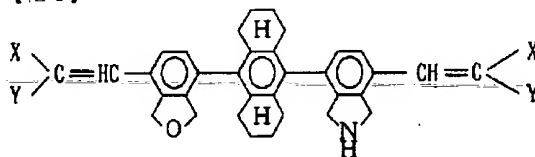
【化3】



【0013】などが挙げられる。R⁷とR⁸がヘテロ原子Oを介し、飽和5員環を形成し、R¹¹とR¹²がヘテロ原子Nを介し、飽和5員環を形成し、R³とR⁴, R⁹とR¹⁰が、飽和6員環を形成する場合は、

【0014】

【化4】



【0015】などが挙げられる。さらに、一般式(I)において、k=m=1, n=0の場合には、下記のように一般式は表される。

【0016】

【化5】

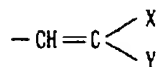
炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数6~18のアリールオキシ基、炭素数6~20のアリール基、アミノ基、

5

アルキルアミノ基, アリールアミノ基, シアノ基, ニトロ基, 水酸基, ハロゲン原子又は

【0018】

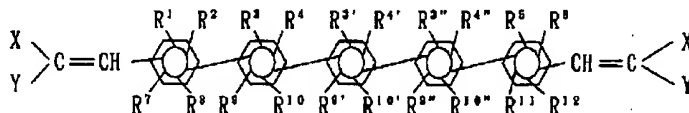
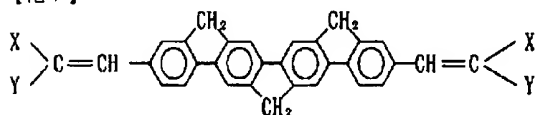
【化6】



【0019】を示す。R¹~R¹²は前記と同じである。) R¹とR², R³とR⁴, R^{3'}とR^{4'}, R⁵とR⁶, R⁷とR⁸, R⁹とR¹⁰, R^{9'}とR^{10'}, R¹¹とR¹²は互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成していても、あるいは、形成していなくてもよい。その場合、ヘテロ原子(N, O, S)を介して環を形成してもよい。また、R²とR³, R⁴とR^{3'}, R^{4'}とR⁵, R⁸とR⁹, R¹⁰とR^{9'}, R^{10'}とR¹¹は互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成していても、あるいは、形成していなくてもよい。その場合、ヘテロ原子(N, O, S)を介して環を形成してもよい。これらの具体的な例としては、R²とR³, R¹⁰とR^{9'}, R^{4'}とR⁵がそれぞれ飽和5員環を形成する場合

【0020】

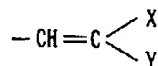
【化7】



【0-0-2-9】-(ここで、R^{3*}, R^{4*}, R^{9*}, R^{10*}はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1~6のアルキル基, 炭素数1~6のアルコキシ基, 炭素数6~18のアリールオキシ基, 炭素数6~20のアリール基, アミノ基, アルキルアミノ基, アリールアミノ基, シアノ基, ニトロ基, 水酸基, ハロゲン原子又は

【0030】

【化12】



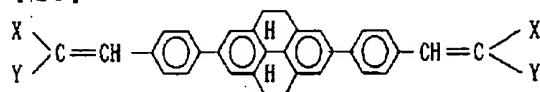
【0031】を示す。R¹~R¹², R^{3'}, R^{4'}, R^{9'}及びR^{10'}は前記と同じである。) R¹とR², R³とR⁴, R^{3'}とR^{4'}, R^{3*}とR^{4*}, R⁵とR⁶, R⁷とR⁸, R⁹とR¹⁰, R^{9'}とR^{10'}, R^{9*}とR^{10*}, R¹¹とR¹²は互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成していても、あるいは、形成していなくてもよい。その場合、ヘテロ原子(N,

6

【0021】などが挙げられる。R⁴とR^{3'}, R¹⁰とR^{9'}が飽和6員環を形成する場合は、

【0022】

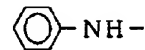
【化8】



【0023】などが挙げられる。R¹⁰が

【0024】

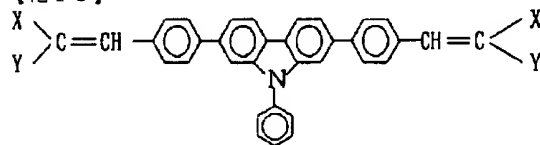
【化9】



【0025】であり、R^{9'}が水素の場合で5員環を形成する場合は、

【0026】

【化10】



【0027】などが挙げられる。さらに一般式(I)においてk=m=n=1の場合には、下記のように一般式は表される。

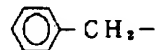
【0028】

【化11】

O, S)を介して環を形成してもよい。また、R²とR³, R⁴とR^{3'}, R^{4'}とR^{3*}, R^{4*}とR⁵, R⁸とR⁹, R¹⁰とR^{9'}, R^{10'}とR^{9*}, R^{10*}とR¹¹は互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成していても、あるいは、形成していなくてもよい。その場合、ヘテロ原子(N, O, S)を介して環を形成してもよい。これらの具体的な例としては、R⁸, R⁹, R^{10*}, R¹¹が

40 【0032】

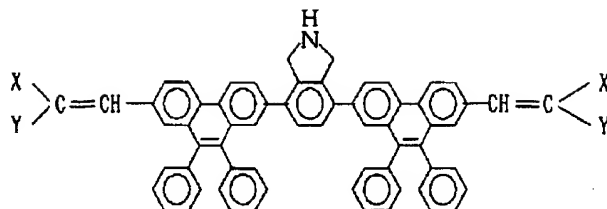
【化13】



【0033】であり、各々の不飽和の5員環を形成し、R^{3'}, R^{4'}がヘテロ原子Nを介し、飽和5員環を形成する場合は、

【0034】

【化14】



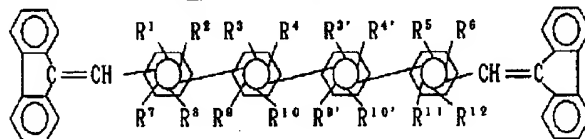
【0035】などが挙げられる。X及びYは、それぞれ独立に置換または無置換のフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、アントラリル基、フェナントリル基、ピレニル基、ペリレニル基など炭素数6～20のアリール基を示す。ここで、置換基としては例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*i*-ペンチル基、*t*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*i*-ヘキシル基などの炭素数1～6のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブチルオキシ基、*i*-ブチルオキシ基、*sec*-ブチルオキシ基、*i*-ペンチルオキシ基、*t*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基などの炭素数1～6のアルコキシ基、フェ

ノキシ基、ナフチルオキシ基など炭素数6～18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基あるいはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子などのハロゲン原子が挙げられる。これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。

【0036】また、XとYは置換基と結合して置換または無置換の飽和5員環または飽和6員環を形成してもよい。具体的な飽和5員環または6員環を有するスチリル化合物としては、XとYが飽和5員環を形成する場合は、*k*=*m*=1、*n*=0の場合を例にして示すと、

【0037】

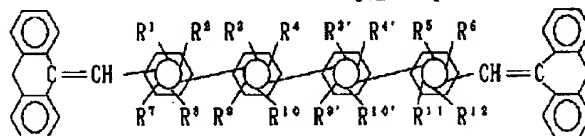
【化15】



【0038】などが挙げられ、XとYが飽和6員環を形成する場合は、

【0039】

【化16】

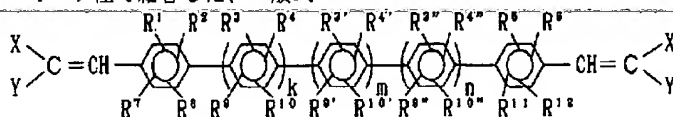


【0040】などが挙げられる。本発明においては、有機青色発光層のガラス転移温度が75℃以上であることが必須であるので、該有機ホスト化合物としては、中央のポリフェニル骨格がすべてパラ位で結合した、一般式

(II)

【0041】

【化17】



… (II)

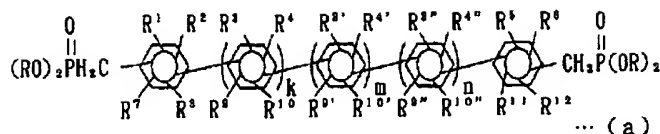
【0042】(式中、 $R^1 \sim R^{12}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{9'}$, $R^{10'}$, $R^{3''}$, $R^{4''}$, $R^{9''}$, $R^{10''}$, X, Y, *k*, *m*及び*n*は前記と同じである。)で表される化合物の中から選ぶのが望ましい。上記一般式(I)で表されるスチリル化合物は、種々の公知の方法によって製造することが

できる。具体的には、次の3つの方法が挙げられる。

【方法1】一般式(a)

【0043】

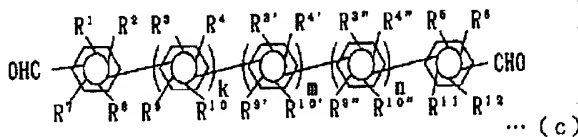
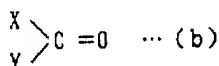
【化18】



【0044】(式中、k、m及びnはそれぞれ0又は1であり、且つ、 $(k+m+n) \geq 1$ である。また、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{3'}$ 、 $\text{R}^{4'}$ 、 $\text{R}^{9'}$ 、 $\text{R}^{10'}$ 、 $\text{R}^{3''}$ 、 $\text{R}^{4''}$ 、 $\text{R}^{9''}$ および $\text{R}^{10''}$ は前記と同じであり、Rは炭素数1~4のアルキル基またはフェニル基を示す。)で表されるホスホン酸エステルと、一般式(b)

【0045】

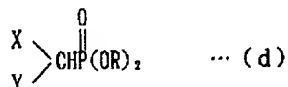
【化19】



【0048】(式中、k、m及びnはそれぞれ0又は1であり、且つ、 $(k+m+n) \geq 1$ である。また、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{3'}$ 、 $\text{R}^{4'}$ 、 $\text{R}^{9'}$ 、 $\text{R}^{10'}$ 、 $\text{R}^{3''}$ 、 $\text{R}^{4''}$ 、 $\text{R}^{9''}$ および $\text{R}^{10''}$ は前記と同じである。)で表されるジアルデヒド化合物と一般式(d)

【0049】

【化21】



【0050】(式中、R、X、Yは前記と同じである。)で表されるホスホン酸エステルを塩基存在下で縮合する方法(Wittig反応またはWittig-Horner反応)により合成することができる。

【0051】この合成で用いる反応溶媒としては、炭化水素、アルコール類、エーテル類が好ましい。具体的には、メタノール；エタノール；イソプロパノール；ブタノール；2-メトキシエタノール；1, 2-ジメトキシエタン；ビス(2-メトキシエチル)エーテル；ジオキサン；テトラヒドロフラン；トルエン；キシレンなどが挙げられる。またジメチルスルホキシド；N、N-ジメチルホルムアミド；N-メチルピロリドン；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなども好ましく用いられる。特に、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシドが好適である。また、縮合剤としては苛性ソーダ、苛性カリ、ナトリウムアミド、水素化ナトリウム、n-ブチルリチウム、さらにはナトリウムメチラート、カリウム-t-ブトキシドなどのアルコラートが好ましく、特に

【0046】(式中、X、Yは前記と同じである。)で表されるカルボニル化合物をを塩基存在下で縮合する方法(Wittig反応またはWittig-Horner反応)により合成することができる。

【方法2】一般式(c)

【0047】

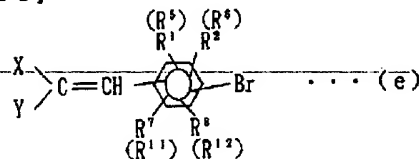
【化20】

n-ブチルリチウム、カリウム-t-ブトキシドが好ましい。反応温度は、用いる反応原料の種類などにより異なり、一義的に定めることはできないが、通常は0℃~約100℃までの広範囲を指定できる。特に好ましくは0℃~室温の範囲である。

【方法3】一般式(e)

【0052】

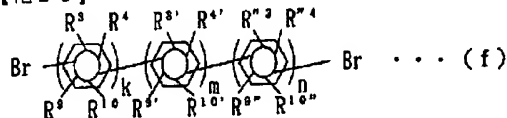
【化22】



【0053】(式中X、Y、 R^1 、 R^2 、 R^7 、 R^8 または R^5 、 R^6 、 R^{11} 、 R^{12} は前記と同じである。)で表されるプロモ体をMgと反応させて調製したグリニャール試薬と、一般式(f)

【0054】

【化23】



【0055】(式中、k、m及びnはそれぞれ0又は1であり、且つ、 $(k+m+n) \geq 1$ である。また、 R^3 、 R^4 、 R^9 、 R^{10} 、 $\text{R}^{3'}$ 、 $\text{R}^{4'}$ 、 $\text{R}^{9'}$ 、 $\text{R}^{10'}$ 、 $\text{R}^{3''}$ 、 $\text{R}^{4''}$ 、 $\text{R}^{9''}$ 及び $\text{R}^{10''}$ は前記と同じである。)で

表されるジプロモアリーレン体とを金属触媒下カップリングさせるグリニャール反応により、合成することができる。カップリングに用いる遷移金属錯体触媒としては、ニッケル触媒、パラジウム触媒が好適であり、 $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ (東京化成)、 $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ や、 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ などが用いられる。反応溶媒としては、脱水したジエチルエーテル、THF、ジ-n-プロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジ-i-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル (ジグリム)、ジオキサン、ジメトキシエタン (DME) などを用いることができる。望ましくは、ジエチルエーテルあるいはTHFがよい。以下に、本発明で用いられる上記スチリル化合物の具体例(1)～(61)を挙げるが、本発明はそれらに限定されるものではない。

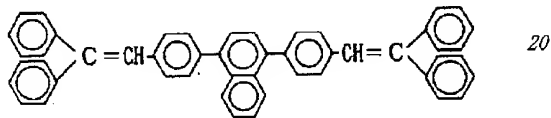
【0057】

【化25】

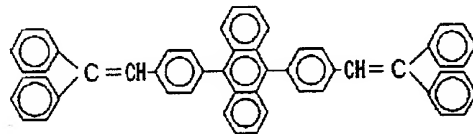
【0056】

【化24】

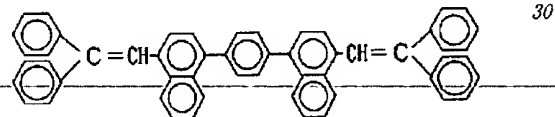
(1)



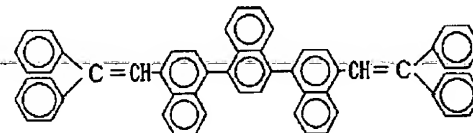
(2)



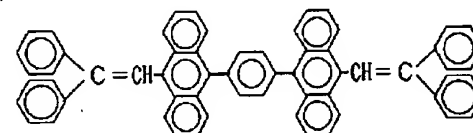
(3)



(4)



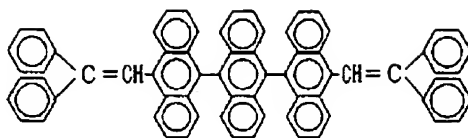
(5)



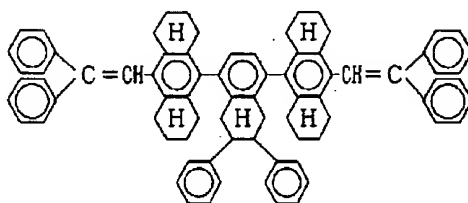
13

(6)

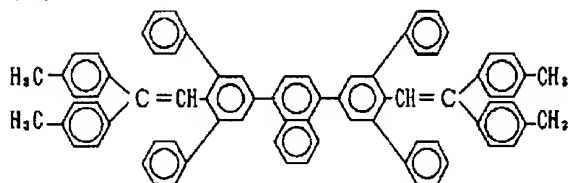
14



(7)



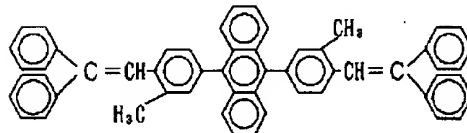
(8)



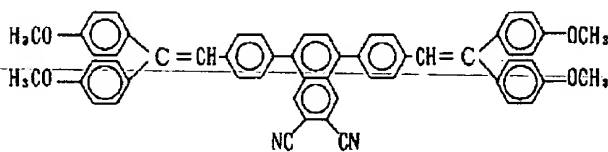
【0058】

【化26】

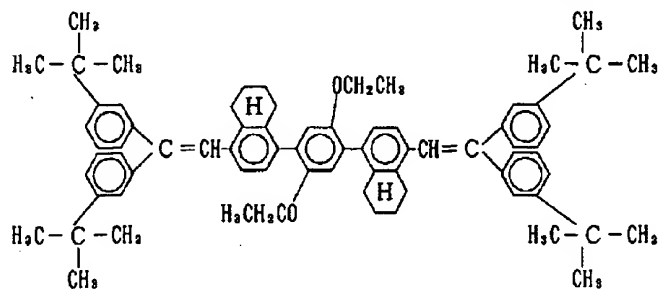
(9)



(10)



(11)



【0059】

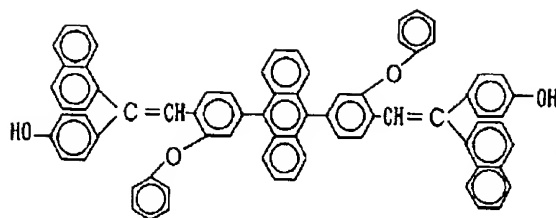
【化27】

(9)

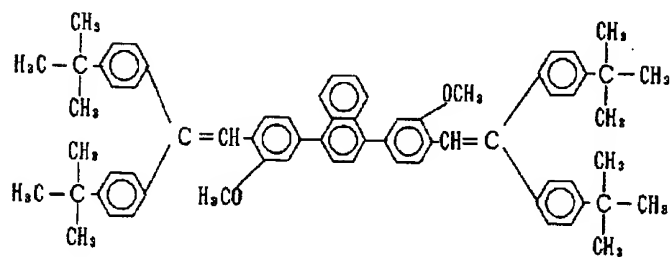
特開平10-110163

15
(12)

16



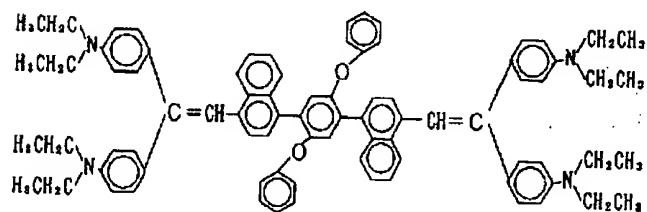
(13)



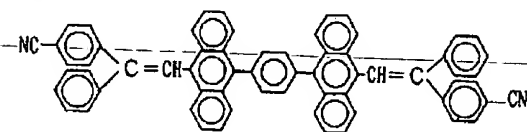
【0060】

【化28】

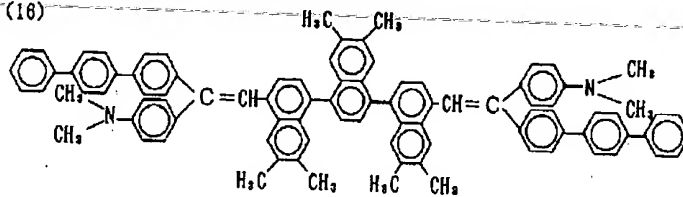
(14)



(15)



(16)



【0061】

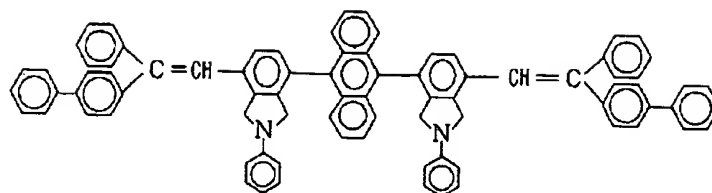
【化29】

(10)

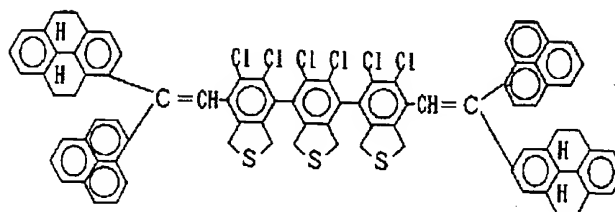
特開平10-110163

17
(17)

18



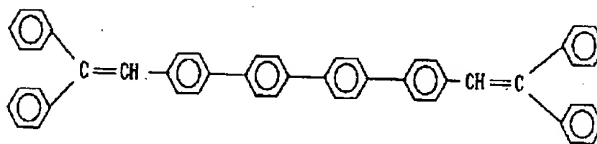
(18)



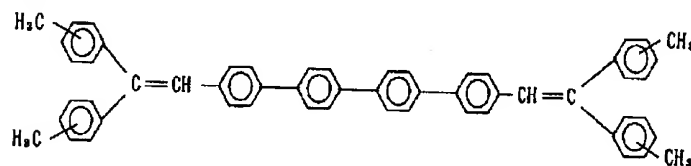
【0062】

【化30】

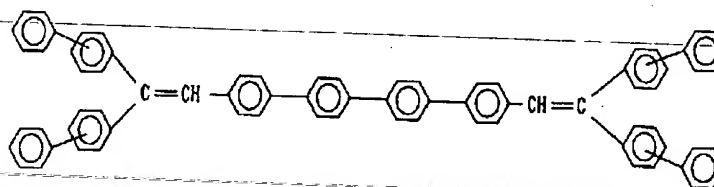
(19)



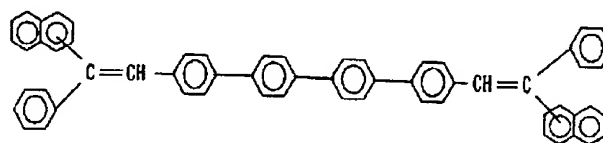
(20)



(21)

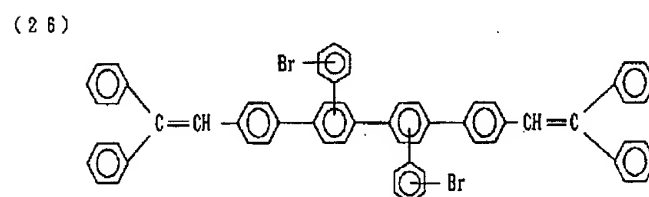
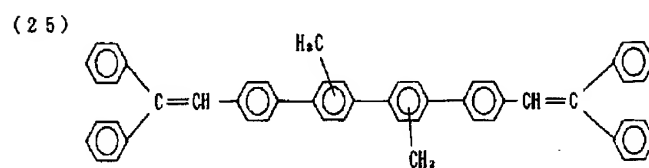
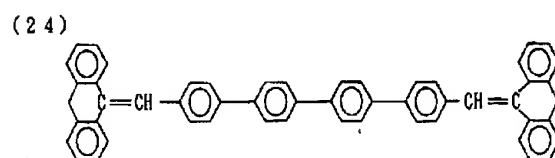
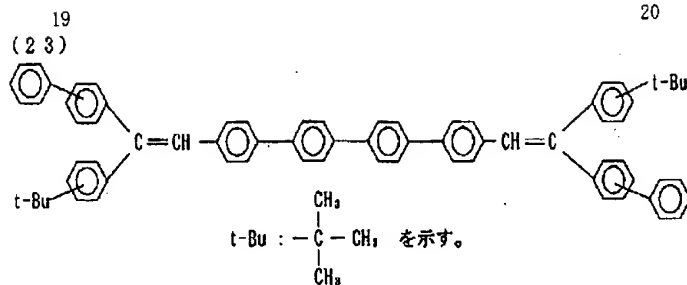


(22)



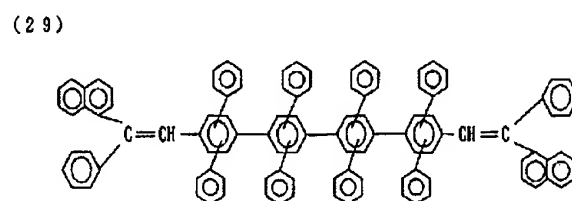
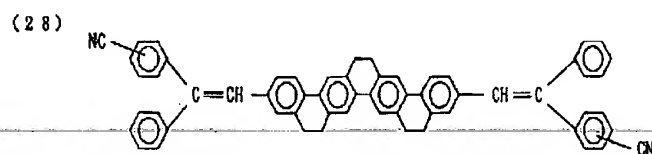
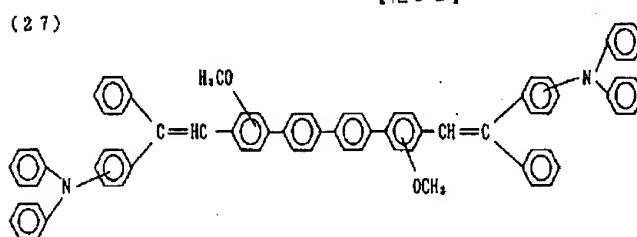
【0063】

【化31】



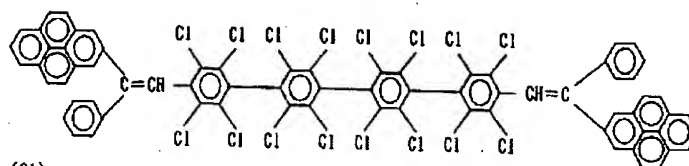
【0064】

【化32】

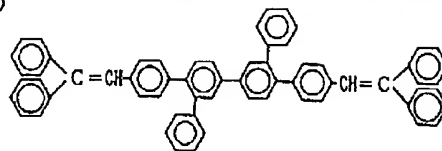


【0065】

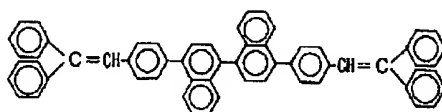
【化33】

21
(30)

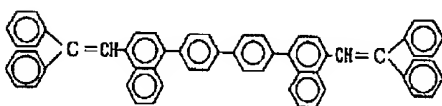
(31)



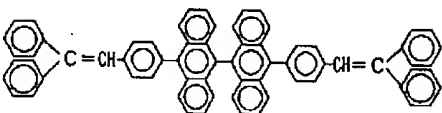
(32)



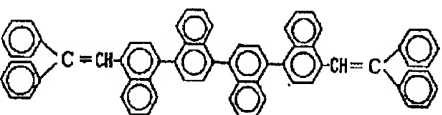
(33)



(34)



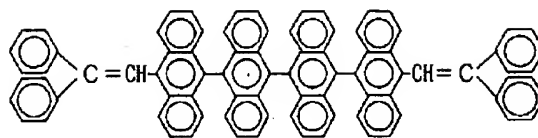
(35)



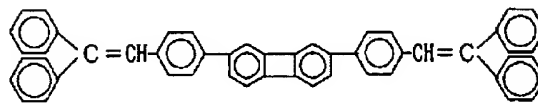
【0066】

【化34】

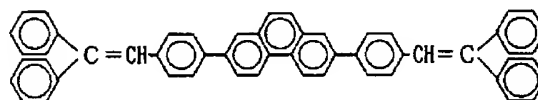
(36)



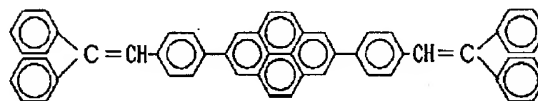
(37)



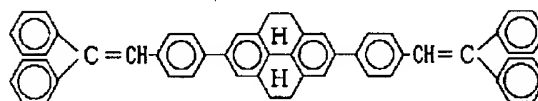
(38)



(39)



(40)



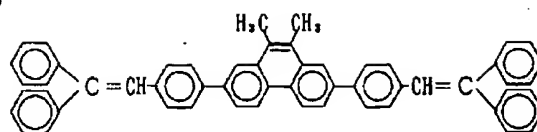
【0067】

【化35】

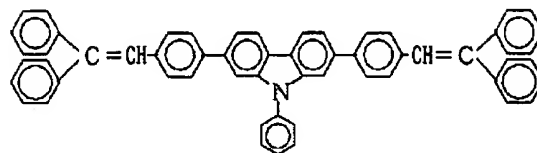
25

26

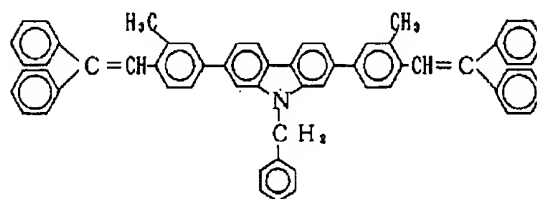
(41)



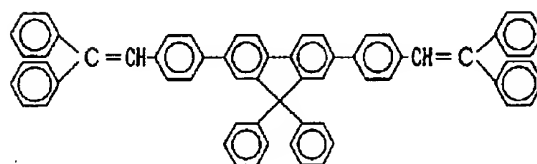
(42)



(43)



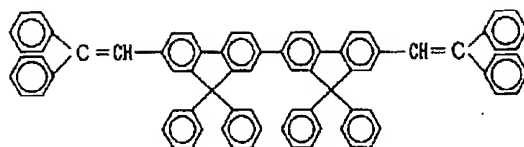
(44)



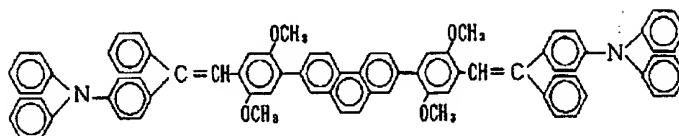
【0068】

【化36】

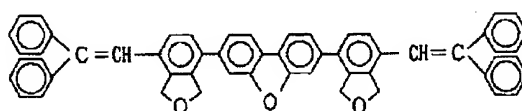
27
(45)



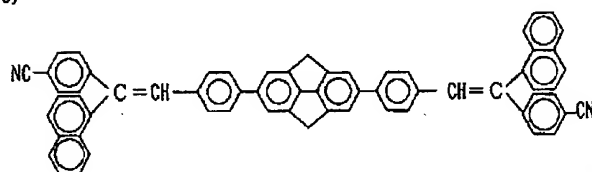
(46)



(47)



(48)

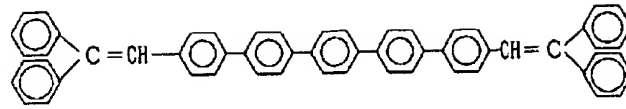


【0069】

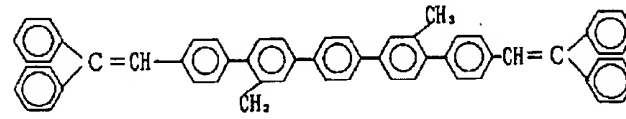
【化37】

29
(49)

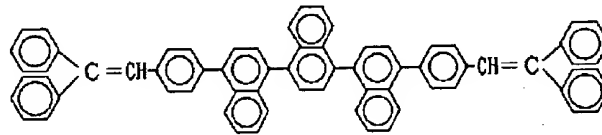
30



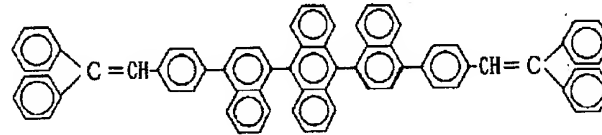
(50)



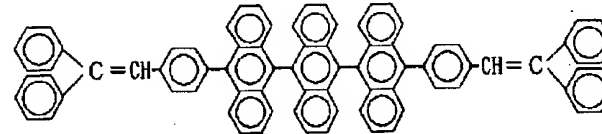
(51)



(52)



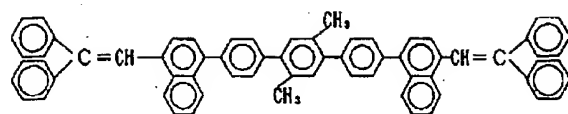
(53)



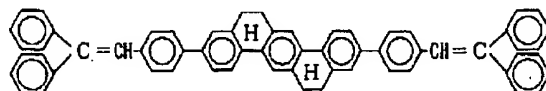
【0070】

【化38】

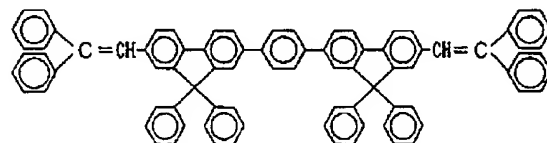
31
(54)



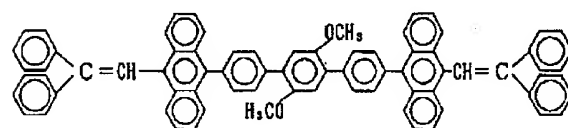
(55)



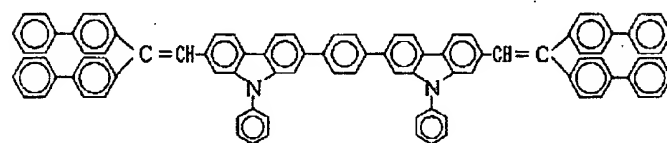
(56)



(57)



(58)

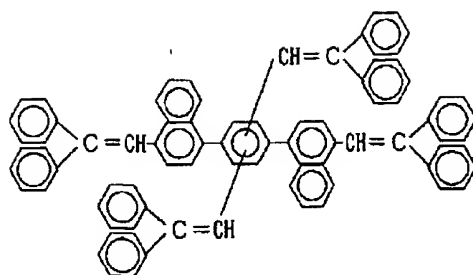


【0071】

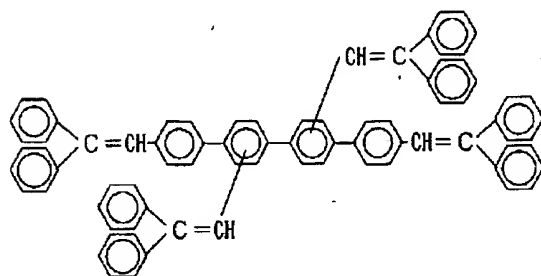
【化39】

33
(59)

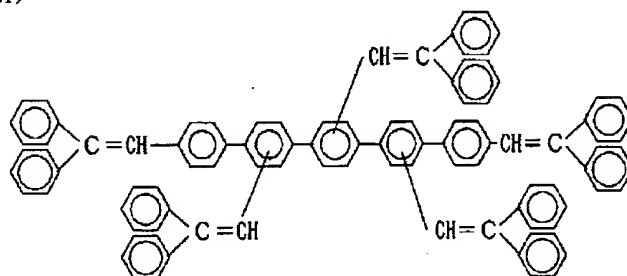
34



(60)



(61)



【0072】本発明においては、有機ホスト物質は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。一方、有機青色発光層を構成するもう一つの成分である蛍光性物質は、有機EL素子の効率及び寿命を向上させるために、有機発光層にドーパされるものである。この蛍光性物質は、正孔と電子の再結合に応答して発光できるものであればよく、特に制限されず、例えば公知の蛍光色素などを用いることができるが、そのエネルギーギャップが、有機ホスト物質のエネルギーギャップより小さいものを選ぶことが肝要である。このような蛍光性物質としては、例えばスチルベン誘導体、トリスチルアリーレン誘導体、ジスチルアリーレン誘導体などを挙げることができる（特開平5-129438号公報）。本発明においては、この蛍光性物質は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。前記有機ホスト物質及び蛍光性物質の中から、それぞれ適切に選択して、有機青色発光層を形成し、この発光層において、有機ホスト物質から蛍光性物質へ効率よくエネルギー移動が可能となれば、有機EL素子の高効率化及び長寿命化が達成される。このような場合には、ELスペクトルと蛍光性物質の蛍光スペクトルは、蛍光ピーク波長及び振電構造の各ピーク波長が±10nm以内で一致することが分かった。なお、蛍光性物質の蛍光スペクトルは、蛍光性物質をトルエンなどの非極性溶媒に溶かした状態

で測定されたものである。このように、ELスペクトルと蛍光性物質の蛍光スペクトルが一致する場合を、本発明ではモノマー性の発光が得られると呼ぶことにする。

【0073】したがって、有機EL素子において、モノマー性の発光が得られるということは、ELの始状態が有機発光層中の蛍光性物質のモノマー状態の励起状態であることを意味する。また、有機EL素子の発光効率を向上させるには、有機ホスト物質の蛍光の量子効率を上げることが有効であり、本発明においては、この量子効率は0.3以上であることが必要である。なお、この有機ホスト物質の蛍光の量子効率は、有機ホスト物質の薄膜状態において測定されたものであって、溶液からのものとは異なる。さらに、本発明の有機EL素子においては、モノマー性の青色発光を維持しうることが必要である。青色発光の有機ホスト物質の場合には、蛍光性物質とホスト、ホストと接する有機化合物層との相互作用が大きくなる場合が多く、この場合には、蛍光性物質の励起状態から、さらにエネルギーのより小さい状態（エキサイプレックス）ができる。その結果、蛍光性物質の励起状態から、よりエネルギーの低い状態へエネルギー移動するため、蛍光性物質の蛍光スペクトル（モノマー性の発光）とは異なり、より長波長側にピークをもった幅の広い発光スペクトルが得られる。また、駆動初期にはモノマー性の発光が得られた場合でも、EL素子を駆動し発

光し続けると、モノマー性の発光とは異なる発光に変化する場合もある。このように、モノマー性の発光が維持できない場合には、素子の寿命は極めて短くなる。

【0074】したがって、本発明の有機EL素子においては、モノマー性の発光を維持しうるように、有機ホスト物質と蛍光性物質との組合せを選択することが極めて重要なことである。次に、本発明の有機EL素子においては、その耐熱性を向上させるために、すべての有機化合物層のガラス転移温度が75℃以上であることが必要である。そして、75℃保存下での安定性をさらに向上させるには、有機発光層の界面の安定性が重要であり、したがって、有機発光層に接する有機化合物層のガラス転移温度が105℃以上であることが必要である。このような条件を満たせば、有機EL素子を75℃という高温環境において保存した場合においてみられる素子の発光色の変化や効率の低下が起こらず、性能を維持することができる。

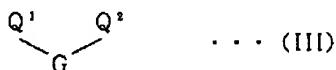
【0075】本発明の有機EL素子の層構成については特に制限はなく、各種の態様があるが、基本的には、一つの電極（陽極と陰極）間に、前記有機青色発光層を挟持した構成とし、これに必要に応じて、正孔注入輸送層や電子注入層を介在させればよい。透明基板上に形成され、かつこの透明基板を光取り出し面とするタイプの有機EL素子の層構成の例としては、以下のようなものがある。

- (1) 陽極／有機発光層／陰極
- (2) 陽極／正孔注入層／有機発光層／陰極
- (3) 陽極／有機発光層／電子注入層／陰極
- (4) 陽極／正孔注入層／有機発光層／電子注入層／陰極
- (5) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極

上記構成において、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層などの有機化合物層は、ガラス転移温度が前記条件を満たすものであればよく、特に制限はない。本発明の有機EL素子において、必要に応じて設けられる正孔注入輸送層は、陽極より正孔を注入し、発光層へ伝達する機能を有するものであって、 $10^4 \sim 10^6$ V/cmの電界印加時に、 10^{-6} cm²/V・s以上の正孔移動度を有するものが好適である。また、必要に応じて、正孔注入層と正孔輸送層を重ねることも可能である。このような正孔注入輸送層に用いられる材料としては、例えば一般式(III)

【0076】

【化40】



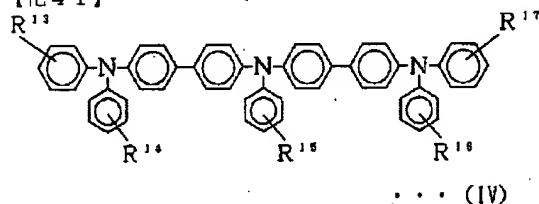
【0077】で表される化合物を挙げることができる。

上記一般式(III)において、Q¹及びQ²は、それ

ぞれ窒素原子及び少なくとも3個の炭素環（それらの少なくとも1個は、フェニル基などの芳香族環である。）を有する基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、Gはシクロアルキレン基、アリーレン基又は炭素-炭素結合からなる連結基を示す。本発明においては、有機発光層に直接接する正孔注入層又は正孔輸送層は、そのガラス転移温度が105℃以上であることが必要であり、したがって、その材料としては、上記一般式(III)で表される化合物において、アリールアミンを3個以上直鎖状又は分岐状に連結したオリゴマーアミンの中から選ぶのが好ましい。このような化合物としては、例えば一般式(IV)

【0078】

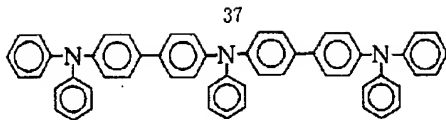
【化41】



【0079】(式中、R¹³～R¹⁷は、それぞれアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。また、置換基がフェニル基の場合は、置換される基と縮合し、ナフチル基を形成しても良い。)で表されるものが挙げられ、その具体例としては、以下のものなど挙げることができる。

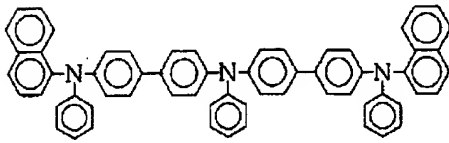
【0080】

【化42】

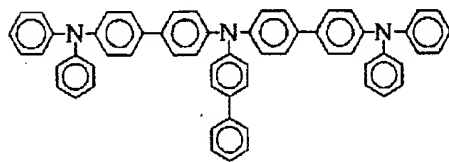


【0081】

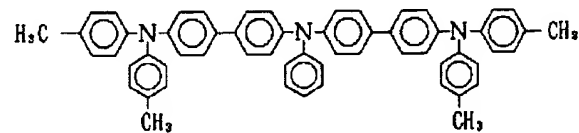
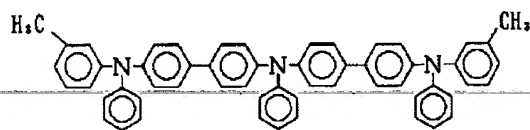
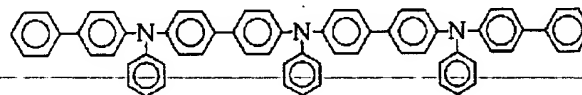
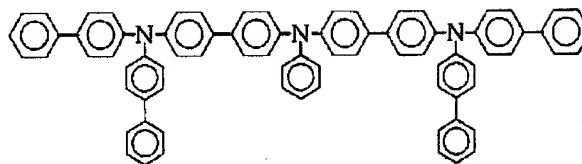
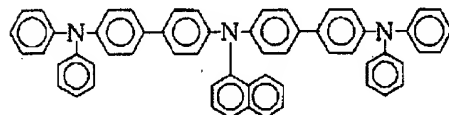
【化43】



10

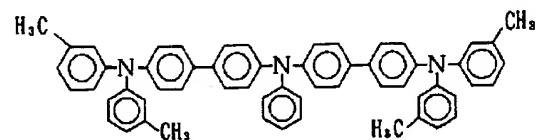


20



【0082】

【化44】



合せて用いてもよい。また、本発明の有機EL素子において、必要に応じて設けられる電子注入層（電子注入輸送層）は、陰極より注入された電子を有機発光層へ伝達する機能を有するものであって、その材料としては、従来公知の電子伝達化合物の中から任意に選ばれる。この電子注入層に用いられる材料としては、例えば8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体、あるいはオキサジアゾール誘導体などが好ましく挙げられる。上記8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の例としては、オキシシン（一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキサノイド化合物などが挙げられる。この種の化合物は、いずれもガラス転移温度が105℃以上である。これらの化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。また、前記構成の素子においては、いずれも基板に支持されていることが好ましく、該基板については特に制限はなく、従来有機EL素子に慣用されているもの、例えばガラスや透明プラスチックからなるものが用いられる。

【0084】この有機EL素子における陽極は、素子中に正孔を注入するための電極であり、この陽極としては、仕事関数の大きい（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO（インジウムチンオキシド）、SnO₂、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。この陽極は、例えばこれらの電極物質を真空蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、発光に対する透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。

【0085】一方、陰極は、素子中に電子を注入するための電極であり、この陰極としては、仕事関数の小さい（4eV以下）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀合金、アルミニウム-リチウム合金、Al/Al₂O₃混合物、インジウム、希土類金属などが挙げられる。この陰極は、例えばこれらの電極物質を真空蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、発光に対する透過率を10%より大きくすることが望ましく、また電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれ

る。

【0086】次に、本発明の有機EL素子を作製する好適な例を説明する。まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、10nm～1μm、好ましくは50～200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、有機青色発光層、電子注入層の材料からなる薄膜を形成させる。この薄膜化の方法としては、スピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。この薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度50～400℃、真空度10⁻⁶～10⁻³Pa、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300℃、膜厚5nm～5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、10nm～1μm、好ましくは50～200nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においては、作製順序を逆にして、作製することも可能である。このようにして得られた有機EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧3～40V程度を印加すると、青色発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、正極が+、負極が一の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0087】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

（1）有機EL素子の作製

25mm×75mm×1.1mmサイズのガラス基板上にITO電極を120nmの厚さで成膜したものを透明支持基板とした。これをイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄したのち、純水で5分間洗浄し、最後に再びイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄した。その後、乾燥窒素を吹き付けて基板表面からイソプロピルアルコールを除去したのち、紫外線/オゾン洗浄を行った。この透明支持基板を市販の真空蒸着装置〔日本真空技術（株）製〕の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポート5つを用意してそれぞれに、4,4'-ビス〔N,N-ジ（m-トリル）アミノ〕-4'-フェニルトリフェニルアミン（以下、TPD74と略

記) 500mg、4, 4'-ビス[N-フェニル-N-(1-ナフチル)-4-アミノフェニル]トリフェニルアミン(以下、TPD78と略記) 500mg、9, 10-ジ[4-(2, 2'-ジフェニルビニル-1-イル)フェニル]アントラセン(以下、DPVDPANと略記) 500mg、4, 4'-ビス[2-(4-(N, N'-ジフェニルアミノ)フェニル)ビニル]ビフェニル(以下、DPAVBiと略記) 500mg及びトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(以下、Alqと略記) 100mgを入れた。

【0088】真空チャンパー内を 1×10^{-4} Paまで減圧したのち、まずTPD74入りのポートを加熱してTPD74を基板上に堆積させ、膜厚60nmの正孔注入層を成膜した。次いでTPD78入りのポートを加熱してTPD78を蒸発させ、膜厚20nmの正孔輸送層を成膜した。続いて、DPVDPAN入りのポートとDPAVBi入りのポートを同時に加熱して、DPVDPAN及びDPAVBiを蒸発させ、正孔輸送層上に、発光層として40nm積層蒸着した。なお、発光層におけるDPVDPANとDPAVBiとの重量比は40:1であった。最後にAlq入りのポートを加熱して、Alqを発光層上に堆積させ、膜厚20nmの電子注入層を成膜した。次に、これを真空槽から取り出し、上記電子注入層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次いで、アルミニウムとリチウムからなるリチウム濃度5原子%の合金母材を陰極形成用の蒸着材料として用い、蒸着時の真空度 1×10^{-4} Pa、蒸着速度0.5~1.0nm/秒の条件で蒸着し、膜厚150nmの陰極を形成した。

【0089】(2) 有機EL素子の発光試験

得られた素子に、ITO電極を正、Al-Li合金陰電極を負にし、-6Vの直流電圧を印加したところ、均一な青色発光が得られた。初期性能は、印加電圧6V、電流密度1.9mA/cm²、輝度101cd/m²であり、電力変換効率(発光効率)は2.8ルーメン/Wと高効率であった。また、目視及び輝度計(ミノルタ社製、CS-100)で観測するかぎりでは、発光面内に無発光点は認められず、発光の均一性に優れていた。また、素子からのELスペクトルは、振電構造を示し、そして、振電構造を示す各ピーク波長は、ドーパント(DPAVBi)のトルエン溶液からの蛍光スペクトルにおけるピーク波長と±10nm内で一致した。また、有機ホスト物質であるDPVDPANの薄膜における蛍光の量子効率は0.4であった。さらに、この素子を、初期輝度100cd/m²で窒素気流下にて定電流駆動したところ、輝度が50cd/m²になるまでの半減時間は3000時間であった。また、発光色の変化もなく、モノマー性の発光が維持できることが分かった。

【0090】(3) 有機EL素子の耐熱試験

この素子にガラスのハウジングを付けて、この中に不活

性液体を入れ封止した。封止した素子を恒温恒湿試験装置に入れ、75℃環境下で保存した。任意の時間取り出して輝度、色度及び変換効率を測定した。その結果、500時間以上発光色の変化がなく、安定であり、また変換効率も変化がなかった。すなわち、75℃での保存寿命は500時間以上と極めて熱安定性に優れることが分かった。使用した各有機化合物層の材料のガラス転移温度(Tg)は、TPD74:80℃、TPD78:126℃、DPVDPAN:105℃、Alq:180℃であった。したがって、いずれの有機化合物層のTgも75℃以上であり、かつ発光層を挟持する有機化合物層(TPD78, Alq)のTgは、いずれも105℃以上であった。以上の結果を下記の比較例とともに、表1にまとめて示す。

【0091】比較例1

(1) 有機EL素子の作製

実施例1において、正孔輸送層として、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(1-ナフチル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(以下、NPDと略記)を用いた以外は、実施例1と全く同様にして有機EL素子を作製した。

(2) 有機EL素子の発光試験

初期性能は印加電圧6V、電流密度1.9mA/cm²、輝度100cd/m²であり、電力変換効率(発光効率)は2.8ルーメン/Wと高効率であった。また、目視及び輝度計(ミノルタ社製、CS-100)で観測するかぎりでは、発光面内に無発光点は認められず、発光の均一性に優れていた。また、素子からのELスペクトルは、振電構造を示し、そして、振電構造を示す各ピーク波長は、ドーパント(DPAVBi)のトルエン溶液からの蛍光スペクトルにおけるピーク波長と±10nm内で一致した。さらに、この素子を、初期輝度100cd/m²で窒素気流下にて定電流駆動したところ、輝度が50cd/m²になるまでの半減時間は3000時間であった。また、発光色の変化もなく、モノマー性の発光が維持できることが分かった。以上の結果、この有機EL素子の発光性能及び寿命は実施例1の素子とほぼ同じであった。

【0092】(3) 有機EL素子の耐熱試験

この素子を実施例1と同様に封止し、75℃環境下で保存すると、150時間で色変化が生じ、発光効率が半減した。NPDのガラス転移温度は100℃であった。この耐熱試験結果は、75℃保存に耐えるためには、すべての有機物層のガラス転移温度が75℃以上という条件だけでは不充分であることを示している。実施例1との違いは正孔輸送層だけであることを考えると、熱安定性の点では、発光層に接する有機化合物層の熱安定性、すなわちガラス転移温度が特に重要であることが分かる。

【0093】比較例2

(1) 有機EL素子の作製

実施例1において、有機ホスト物質として、DPVDPANの代わりに4, 4'-ビス(2, 2'-ジフェニルビニル)ビフェニル(以下、DPVBiと略記)を用いた以外は、実施例1と全く同様にして有機EL素子を作製した。

(2) 有機EL素子の発光試験

初期性能は、印加電圧6V、電流密度1.4mA/cm²、輝度102cd/m²であり、電力変換効率(発光効率)は3.8ルーメン/Wと高効率であった。また、目視及び輝度計(ミノルタ社製、CS-100)で観測するかぎりでは、発光面内に無発光点は認められず、発光の均一性に優れていた。素子からのELはモノマー性の発光を有していた。また、DPVBi薄膜の蛍光の量子効率は0.4であった。さらに、この素子を、初期輝度100cd/m²で窒素気流下にて定電流駆動したところ、輝度が50cd/m²になるまでの半減時間は2500時間であった。また、発光色の変化もなく、モノマー性の発光が維持できることが分かった。以上の結果、この有機EL素子の発光性能及び寿命は、実施例1の素子とほぼ同じであった。

(3) 有機EL素子の耐熱試験

75℃保存試験では、20時間後に色変化が起こり、発光効率が激的に低下した。これは、発光層の材料であるDPVBiのガラス転移温度が64℃と低いためである。

【0094】比較例3

(1) 有機EL素子の作製

実施例1において、有機ホスト物質として、DPVDPANの代わりにDBuPVBiを用いた以外は、実施例1と全く同様にして、有機EL素子を作製した。なお、DBuPVBiは、ガラス転移温度を上げるために、比較例2で用いたDPVBiの両末端フェニル基のパラ位にtert-ブチル基を導入したものである。このもののガラス転移温度は100℃であった。

(2) 有機EL素子の発光試験

初期性能は、印加電圧6V、電流密度1.5mA/cm²、輝度103cd/m²であり、電力変換効率(発光効率)は3.6ルーメン/Wと高効率であった。また、目視及び輝度計(ミノルタ社製、CS-100)で観測するかぎりでは、発光面内に無発光点は認められず、発光の均一性に優れていた。素子からのELはモノマー性の発光を有していた。DBuPVBi薄膜の蛍光の量子

効率は0.4であった。しかし、この素子は、初期輝度100cd/m²で窒素気流下にて定電流駆動したところ、数分で輝度が半減し、かつ発光色の変化が生じた。発光色の変化が生じた後で、発光スペクトルを測定すると、初期のELスペクトルと異なり、より長波長側にピークをもつ幅広い発光スペクトルであった。この結果は、かさ高い置換基を導入してガラス転移温度を上げることは可能であるものの、モノマー性の発光が維持できない場合には、素子の寿命が著しく短くなることを示している。すなわち、モノマー性の発光を維持できるように、発光材料を選択することが極めて重要であることが分かる。

【0095】比較例4

(1) 有機EL素子の作製

実施例1において、有機ホスト物質として、DPVDPANの代わりにビス(2-メチル-8-キノリノラート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム(以下、PC7と略記)を用い、かつ蛍光性物質として、DPAVBiの代わりにペリレンを用いた以外は、実施例1と全く同様にして有機EL素子を作製した。

(2) 有機EL素子の発光試験

初期性能は、印加電圧6V、電流密度9.8mA/cm²、輝度100cd/cm²であり、電力変換効率(発光効率)は0.53ルーメン/Wと1ルーメン/Wに満たなかった。また、目視及び輝度計(ミノルタ社製、CS-100)で観測するかぎりでは、発光面内に無発光点は認められず、発光の均一性に優れていた。また、素子からのELスペクトルは、振電構造を示し、そして、振電構造を示す各ピーク波長は、ドーパント(ペリレン)のトルエン溶液からの蛍光スペクトルにおけるピーク波長と±10nm内で一致した。さらに、この素子を、初期輝度100cd/m²で窒素気流下にて定電流駆動したところ、輝度が50cd/m²になるまでの半減時間は1500時間であった。また、発光色の変化もなく、モノマー性の発光が維持できることが分かった。しかし、この素子は、上記のように発光効率が極めて低い。PC7の薄膜の蛍光の量子効率を求めたところ、0.07であった。したがって、有機EL素子の効率を上げるためには、有機ホスト物質の蛍光の量子効率の高いものが不可欠であることを示している。

【0096】

【表1】

第 1 表

	効率 (lm/W)	モノマー性 ¹⁾ 発光の維持	T _g (°C)		寿命 (時間)	75℃保存 (時間)
			HTL ²⁾	ホスト		
実施例 1	2.8	○	126	105	3000	500 以上
比較例 1	2.8	○	100	105	3000	150
比較例 2	3.8	○	126	64	2500	20
比較例 3	3.6	×	126	100	数分	未測定
比較例 4	0.53	○	126	100	1500	500

【0097】注1) モノマー性発光の維持

○: モノマー性の発光が維持される

×: モノマー性の発光が維持できない

2) HTL: 正孔輸送層

【0098】

10 【発明の効果】本発明の有機EL素子は、長寿命で、かつ高い発光効率を有する上、熱安定性に優れる青色発光の素子であって、各種表示装置の発光素子として好適に用いられる。